Ueber

Oxydationen von Chinolinderivaten.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 9. August 1890

von

Richard Meyer

aus Berlin.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. Arthur Rosenheim.
- Dr. phil. Fritz Hallgarten.
- Dr. phil. Leopold Spiegel.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0188

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Seitdem die Constitution des Chinolins durch die sogenannte Körnersche Formel in der Weise interpretiert worden war, dass man die Base als ein Naphtalin auffasste, in welchem eine Methingruppe durch ein dreiwertiges Stickstoffatom ersetzt ist — eine Auffassung, deren Berechtigung von Baeyer durch die Überführung des Hydrocarbostyrils in Chinolin nachwies[1]) — ist die Aufgabe der bequemen synthetischen Darstellung dieses Körpers und seiner Derivate in der glücklichsten Weise gelöst worden.

Nachdem das Hydrocarbostyril von Baeyer und Jackson als Chinolinderivat erkannt worden war, stellten die beiden Forscher die Bedingungen fest, unter welchen die Bildung der homologen Hydrocarbostyrile vor sich geht und fanden, dass die phenylsubstituierten Amidosäuren, welche die Amidogruppe in der Orthostellung zur Seitenkette enthalten, leicht innere Anhydridbildung unter Abspaltung eines Molecüls Wasser eingehen, vorausgesetzt, dass das Carboxyl an zweiter oder dritter Stelle steht, wie z. B. bei der Amidohydrozimmtsäure. Die Amidogruppe geht dagegen keine Ringschliessung ein mit entfernteren Kohlenstoffatomen der Seitenkette; z. B. ist die normale Amidophenylvaleriansäure zur Carbostyrilbildung nicht befähigt[2]).

In ganz ähnlicher Weise werden aus amidierten

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII. 460, 1320.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. 117.

Ketonen Indolderivate gebildet, so aus dem Amidophenylmethyläthylketon das Methylketol.

Es war so der Weg zur synthetischen Darstellung einer Reihe von Chinolinderivaten gegeben, aber erst Skraup entdeckte eine allgemeiner anwendbare Synthese, indem er zeigte, dass Chinolin in guter Ausbeute entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf ein Gemenge von Anilin, Nitrobenzol und Glycerin. Die Skraupsche Synthese lehnt sich an die Untersuchung von C. Gräbe[3]) über das Alizarinblau an, welches aus Nitroalizarin und Glycerin unter der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure entsteht und in Anthrachinolin übergeführt werden kann. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass unter analogen Verhältnissen Nitrobenzol und Glycerin Chinolin liefern würden. Um nun die störende Wirkung des aus dem Nitrobenzol frei werdenden Sauerstoffs zu compensieren, setzte Skraup als Reductionsmittel Anilin hinzu, auch in der Erwägung, dass vielleicht Anilin selbst mit dem Glycerin Chinolin bilden könnte. Beim Erhitzen von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure wurden nur Spuren Chinolin gebildet, wurde dagegen Nitrobenzol und Anilin condensiert, so resultierte bei Anwendung bestimmter Gewichtsmengen der Componenten Chinolin in guter Ausbeute. Die Synthese erwies sich für die Darstellung von im Benzolkern substituierten Chinolinderivaten von allgemeiner Anwendbarkeit.

Was den inneren Reactionsmechanismus betrifft, so zeigte zunächst die glatte Oxydation des Chinolins zu α-β-Pyridindicarbonsäure, dass auch hier die Ringschliessung an der Orthostellung erfolgt war.

Dann hat Königs[4]) zuerst die Anschauung geltend

---

[3]) Monatsh. f. Chem. I. 316; II. 141. — Annalen 201, 333.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. 911.

gemacht, dass in erster Phase Acroleinanilin gebildet wird und dieses dann durch den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydiert wird, worauf der Rest des Nitrobenzols mit dem Acrolein unter Wasserabspaltung ein weiteres Molecül Chinolin liefert. Für diese Anschauung sprach Königs' Synthese des Chinolins aus Acroleinanilin. Da nun, sowohl nach den Versuchen von Skraup, wie nach denen von Königs auch die Einwirkung von Anilin auf Glycerin und Schwefelsäure, ohne Zusatz von Nitrobenzol, Chinolin liefert, während Nitrobenzol mit Glycerin und Schwefelsäuren Chinolin nur spurenweise ergiebt, so darf man annehmen, dass das Nitrobenzol keinen integrierenden Bestandteil der Reaction bildet; lässt man aber das Oxydationsmittel fort, so muss angenommen werden, dass Wasserstoff frei wird oder, dass derselbe in statu nascendi zu secundären Reductionsprocessen verbraucht wird.

Diese Annahme findet eine sehr gute Stütze in der Beobachtung, welche Doebner und von Miller[5]) bei dem Studium der von ihnen entdeckten Synthese des Chinaldins machten, indem sie nachwiesen, dass bei der Condensation von Anilin und Paraldehyd der frei werdende Wasserstoff dazu verbraucht wird einen Teil des Aldehyds zu Alkohol und einen Teil des Chinolins zu Tetrahydrochinolin zu reducieren[6]).

Historisch schliesst sich die Synthese von Doebner und von Miller an die von Skraup an. Genannte Forscher studierten zunächst die Wirkungsweise eines zweiwertigen Alkohols, des Glycols[7]), auf Anilin, Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure und erhielten ein Methylchinolin, dessen Bildungsprocess in der Gleichung

$$C_6H_7N + 2\,C_2H_6O_2 + O = C_{10}H_9N + 5\,H_2O$$

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV. 2816.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 1698.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV. 2812.

seinen Ausdruck findet. Die empirische Formel der neuen Base liess vermuten, dass nicht das Glycol als solches, sondern primär gebildeter Crotonaldehyd mit Anilin und Nitrobenzol in Reaction getreten war, zumal Glycol bei Einwirkung wasserentziehender Mittel Acetaldehyd und Crotonaldehyd liefert. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Bildungsweise des Chinaldins aus Acetaldehyd, Anilin, conc. Schwefelsäure und Nitrobenzol, denn Acetaldehyd geht mit wasserentziehenden Mitteln erhitzt in Crotonaldehyd über, so dass also auch der Bildungsprocess des Chinaldins, wie der des Chinolins, auf der intermediären Bildung eines ungesättigten Aldehyds beruht. Sehr bemerkenswert war nun aber die Thatsache, dass die Condensation des Aldehyds, welcher in der Form von Paraldehyd angewandt wurde, mit Anilin und roher Salzsäure auch ohne Zusatz von Nitrobenzol bei Wasserbadtemperatur von statten ging und gute Ausbeuten lieferte.

Nach den Untersuchungen von Wurtz verwandelt sich Aldehyd mit Salzsäure in den Aldehyd der β-Oxybuttersäure das Aldol. Doebner und v. Miller nahmen daher an, dass diese Aldolbildung auch bei ihrer Synthese in erster Phase eintrete; in der That zeigte sich, dass ein Gemisch von Anilin, Salzsäure und Aldol beim Erwärmen Chinaldin lieferte[8]). Ob nun das Aldol weiter zu Crotonaldehyd condensiert wird oder als solches mit dem Anilin in Reaction tritt, wird unentschieden gelassen. Der Reactionsvorgang findet demnach seinen Ausdruck in der Gleichung:

$$C_6H_7N + 2C_2H_4O = C_{10}H_9N + 2H_2O + H_2.$$

Wie erwähnt, wird der frei werdende Wasserstoff zu Reductionswirkungen verbraucht, wofür Doebner und

---

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 2465.

v. Miller den Nachweis geliefert haben, indem es ihnen gelang, aus dem Reactionsproduct Monoaethylanilin und Tetrahydrochinolin zu isolieren[9]), von denen das erstere das Resultat der Reduction des Aldehyds zu Alkohol ist, welcher unter der Einwirkung der Salzsäure das Anilin teilweise äthyliert.

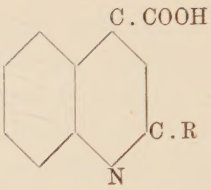
Somit war der Reactionsmechanismus der Synthese aufgeklärt, und auch die Constitution des Chinaldins, als die eines α-Methylchinolins, war schon vorher durch die Oxydation der Base mit übermangansaurem Kali festgestellt worden, welche Acetyl-o-Amidobenzoësäure lieferte[10]).

Die Synthese von Doebner und v. Miller ermöglicht die Darstellung von α-substituierten Chinolinderivaten durch Combination von Aldehyden, welche die Gruppe $R-CH_2-COH$ enthalten mit primären aromatischen Aminen resp. deren Substitutionsproducten; ferner von α-β-substituierten Chinolinderivaten, welche die Gruppe $R-CHR-COH$ enthalten.

Gewissermassen eine Ergänzung dieser Synthese bildet die Synthese der Alkylcinchoninsäuren von Doebner[11]), welche auf der Einwirkung von Brenztraubensäure und Aldehyden auf Anilin in alkoholischer Lösung beruht. Der Reactionsvorgang dürfte in der Weise zu erklären sein, dass in erster Phase die Brenztraubensäure sich mit dem Aldehyd zu einer ungesättigten Ketonsäure condensiert, und dass dann der Carbonylsauerstoff mit der Amidogruppe unter Ringschliessung in Reaction tritt; es entstehen so Säuren vom Typus:

---

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 1698.
[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 3075.
[11]) Ann. Chem. Pharm. 242, 265.



im Sinne der Gleichungen:

1. $$CH_3 . CO . COOH + CH_3 . COH = CH_3 . CH : CH . CO . COOH + H_2O,$$

2. $$C_6H_5 . NH_2 + CH_3 . CH : CH . CO . COOH = C_6H_4 \begin{cases} C . COOH \\ N = C . CH_3 \end{cases} CH + 2\,H_2O + H_2.$$

Verwandt mit dieser Synthese ist die von C. Beyer[12]), welcher statt der Brenztraubensäure ein Gemenge von Aldehyd und Keton anwandte, wodurch Chinolinbasen gebildet werden, welche die Substituenten ebenfalls in α-γ-Stellung enthalten. Der Vorgang ist demnach ganz analog der Bildungsweise der α-Alkylcinchoninsäuren und findet seinen Ausdruck in der Gleichung:

$$CH_3 . COH + CH_3 . CO . CH_3 + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_4 \begin{cases} C . CH_3 \\ N = C . CH_3 \end{cases} CH + 2\,H_2O + H_2.$$

Friedländer und Göhring fanden, dass sich o-Amidobenzaldehyd mit Acetaldehyd bei Gegenwart einiger Tropfen verdünnter Natronlauge zu Chinolin condensiert[13]), doch ist diese Reaction nicht auf Acetaldehyd beschränkt; bei Einwirkung von Aldehyden von der Form $- CH_2 - COH$ entstehen β-Substitutionspro-

---

[12]) Journ. f. pract. Chem. [2] 38, 422.
[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 2537; XVI. 1833.

ducte, bei Einwirkung von Ketonen von der Form: $CH_3 - CO - C \ldots$ α-Substitutionsproducte des Chinolins. Auch hier wird von den Autoren ein aldolartiges Zwischenproduct angenommen.

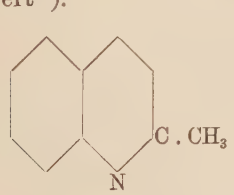
$$C_6H_4 . NH_2 . COH + CH_3 . COH$$
$$= C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ N=CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CH + 2\,H_2O$$

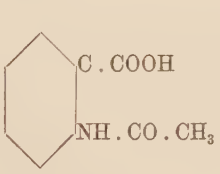
$$C_6H_4\,NH_2 . COH + CH_3 . CO . CH_3$$
$$= C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ N=C.CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CH + 2\,H_2O.$$

Interessant ist auch die Bildung von α-Methylchinolin-β-Carbonsäureäthylester aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester.

Diese Synthese ermöglicht demnach die Darstellung von α-β-Derivaten, während die von Döbner und die von Beyer α-γ-Derivate liefern.

Wie erwähnt, haben Doebner und v. Miller das Chinaldin mit Permanganat zu Acetylanthranilsäure oxydiert[14]).





Dieselbe entsteht durch Abspaltung des Pyridinkerns in der Weise, dass der α-Kohlenstoff zu Carbonyl oxydiert und mit dem Methyl zusammen als Acetyl der Amidogruppe substituiert wird, während in der Orthostellung dazu an der Spaltungsstelle der Kohlenstoff carboxyliert wird.

---

[14]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 3075.

Ganz analog verläuft die Reaction bei α-Phenylchinolin, welches mit Permanganat oxydiert Benzoylanthranilsäure liefert[15]).

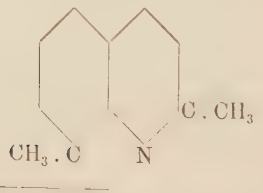
Im entgegengesetzten Sinne verläuft die Reaction beim γ-Methylchinolin, dem Lepidin, welches nach den Untersuchungen von Hoogewerf und van Dorp[16]) in Methylpyridin-α-β-Dicarbonsäure, bei weiter gehender Oxydation in Pyridintricarbonsäure verwandelt wird.

Hier spaltet demnach das Oxydationsmittel den Benzolkern ab, ebenso wie beim Chinolin, welches durch Permanganat in α-β-Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure) übergeführt wird.

Dieselbe Pyridindicarbonsäure erhielt auch Skraup bei der Oxydation des Ortho- und des Para-Methylchinolins.

Da demnach die Chinolinbasen bei der Oxydation mit Permanganat nach zwei entgegengesetzten Principien gespalten werden und die Stellung der Substituenten auf die Festigkeitsverhältnisse der beiden Ringe offenbar von Einfluss ist, musste es interessant erscheinen, auch das Verhalten einer Chinolinbase zu prüfen, welche ein Methyl in beiden Kernen enthält.

Ich habe deshalb in vorliegender Arbeit das o-Methylchinaldin der Oxydation mit Permanganat unterworfen und habe nachgewiesen, dass dieselbe in dem Sinne der Oxydation des Chinaldins und des α-Phenylchinolins verläuft, indem der Pyridinkern abgespalten und Acetylamidotoluylsäure gebildet wird:



[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 1665.
[16]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. II. 1.

Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass nicht nur die Stellung und Art der Substituenten auf den Verlauf der Oxydation von Einfluss ist, sondern auch die Wahl des Oxydationsmittels.

Während Kaliumpermanganat stets tiefgreifende Veränderungen des Molecüls bewirkt, indem es einen der beiden Kerne abspaltet, so beschränkt sich die Einwirkung der Chromsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung bei den bisher bekannten Fällen stets auf die Oxydation der Seitenkette zu Carboxyl, wogegen Chromsäure in Eisessig meist vollständige Zerstörung zu bewirken scheint. Doebner und von Miller oxydierten das Chinaldin mit Chromsäure und erhielten die Chinolin-α-Carbonsäure[17]). (Chinolinsäure.) Ebenso liefert Lepidin die Chinolin-γ-carbonsäure[18]). (Cinchoninsäure.)

Auch die drei im Pyridinkern substituirten Aethylchinoline ergaben bei der Oxydation mit Chromsäure die drei entsprechenden isomeren Chinolinmonocarbonsäuren[19]).

Interessanter müssen die Fälle erscheinen, in welchen eine Concurrenz besteht zwischen zwei Substituenten. Über die Oxydation von Chinolinbasen, welche 2 Alkyle im Pyridinkern enthalten, liegen eine ganze Reihe von Publicationen vor, welche fast alle aus dem Laboratorium des Herrn Prof. v. Miller stammen, doch ist das Material noch nicht vollständig genug, um die Discussion vor Gesetzmässigkeiten, die sich aus den erhaltenen Resultaten ergeben können, schon jetzt zu ermöglichen*).

---

[17]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 2474.
[18]) Weidel. Monatsh. f. Chem. III. 79.
[19]) Reher, Ber. XIX. 2996, 2999; Kahn, Ber. XVIII. 3370.
*) Während der Drucklegung dieser Arbeit, erschien in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. eine Publication des Herrn Prof. v. Miller, welche zugleich mit der Veröffentlichung der das Material vervollständigenden neuesten Arbeiten auf diesem Gebiete eine theoretische Beleuchtung der Oxydationsvorgänge in der Chinolinreihe enthält.

Der Teil der vorliegenden Arbeit, welcher sich mit der Oxydation des o-Toluchinaldins mit Chromsäure beschäftigt, schliesst sich an die Untersuchung von Rist[20]) an, welcher das m-Methylchinaldin oxydierte, um die Frage zu entscheiden, welches der beiden in verschiedenen Kernen befindlichen Alkyle zuerst oxydiert wird. Er erhielt die Chinaldin-m-carbonsäure. Demnach wurde das Methyl im Benzolkern oxydiert.

Um nun festzustellen, ob sich das Orthomethylchinaldin ebenso verhält, habe ich dasselbe ebenfalls der Oxy-dation mit Chromsäure unterworfen und erhielt die Chinaldin-o-carbonsäure:

welche mit der von Doebner und von Miller synthetisch dargestellten Säure identisch ist.

Auch hier ist demnach das Methyl im Benzolkern weniger widerstandsfähig gegen Chromsäure, wie das im Pyridinkern.

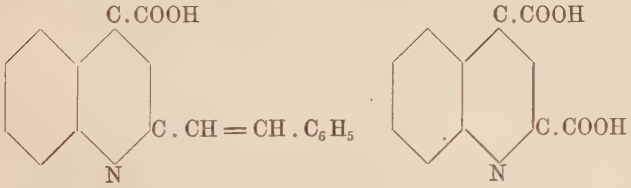
Bei allen bisher mit Chromsäure ausgeführten Oxydationen von Chinolinbasen hatte man die Erfahrung gemacht, dass stets nur ein Alkyl oxydiert wurde, während die anderen intact blieben. Während man durch Oxydation mehrfach alkylierter Pyridinbasen leicht zu Di- und Polycarbonsäuren des Pyridins gelangt, sind die analogen Verbindungen in der Chinolinreihe nicht auf demselben einfachen Wege zu erhalten. Ebensowenig gelingt es eine alkylierte Chinolinmonocarbonsäure direct zu Dicarbonsäure zu oxydieren. In diesem Sinne hatte Eckhardt

[20]) E. Rist: Constitution des sogenannten Meta-Toluchinaldins; Inaug.-Dissert. Erlangen. München 1889.

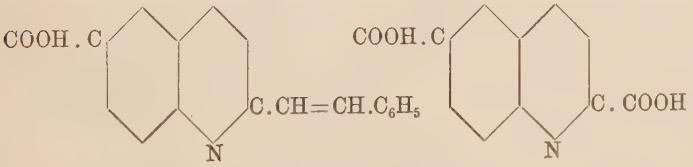
Versuche angestellt[21]). Es gelang ihm aber auf keine Weise die Chinaldin-m-carbonsäure mit Chromsäure und Schwefelsäure in die entsprechende Dicarbonsäure überzuführen, trotzdem er die Versuchsbedingungen mehrfach modificierte.

Ich habe die Versuche von Eckhardt in der Weise fortgesetzt dass ich statt Chromsäure in Schwefelsäure, Chromsäure in Eisessig oder in verd. Essigsäure auf die Chinaldin-p-carbonsäure einwirken liess, ebenfalls ohne zu einem Resultat zu gelangen, da ich stets einen Teil des Ausgangsproductes intact zurückerhielt, während der Rest vollständig verbrannt war.

Inzwischen war Doebner und Peters[22]) die Oxydation einer Alkylchinolinmonocarbonsäure in der Weise gelungen, dass sie eine ungesättigte Seitenkette einführten und diese mit Permanganat oxydierten. Genannte Autoren erhielten so aus der α-Benzylidencinchoninsäure die α-γ-Chinolindicarbonsäure:



Ein ähnliches Verfahren führte auch bei der Chinaldin-p-carbonsäure zum Ziele. Dieselbe wurde in die Benzylidenverbindung übergeführt und mit Chromsäure oxydiert; ich erhielt so die α-p-Chinolindicarbonsäure:



[21]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII. 277.
[20]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII. 3006.

Durch diese Versuche in Verbindung mit denen von Eckhardt dürfte demnach der Beweis erbracht sein, dass ein Übergang von einer Monocarbonsäure des Chinolins zu einer Dicarbonsäure nur dann durch Oxydation möglich ist, wenn eine schwächere (ungesättigte) Seitenkette vorhanden ist.

Ausser der von Döbner und Peters dargestellten α-γ-Chinolindicarbonsäure sind noch folgende Dicarbonsäuren des Chinolins bekannt:

2. Die α-β-Chinolindicarbonsäure, (Acridinsäure), welche von Graebe und Caro[23]) durch Oxydation von salzsaurem Acridin mit Permanganat erhalten wurde.

Auch hier wird durch das Oxydationsmittel ein stickstofffreier Kern abgespalten. Der Vorgang ist vollständig analog dem der Oxydation des Chinolins zu Pyridindicarbonsäure. Wird die Säure auf 120 bis 130° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und liefert Chinolin-β-carbonsäure.

3. Skraup und Brunner beschreiben die o-an-Chinolindicarbonsäure, welche sie nach der Skraupschen Synthese beim Erhitzen von Amidoterephtalsäure mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure erhielten.

Die Säure zerfällt beim Erhitzen auf 270 bis 280° in Ortho- und Ana-Chinolinmonocarbonsäure.

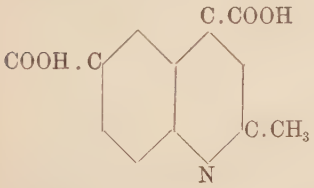
Es sind also noch keine Dicarbonsäuren des Chinolins bekannt, welche die beiden Carboxyle in je einem Kern enthalten. Die von mir durch Oxydation der Benzylidenverbindung dargestellte α-p-Dicarbonsäure, ist demnach die erste in beiden Kernen substituierte Dicarbonsäure des Chinolins.

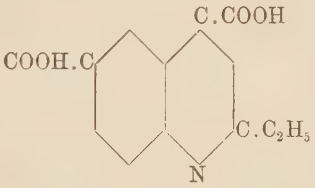
Ein anderer Weg, um zu solchen Körpern zu gelangen, war durch die Synthese der α-Alkylcinchoninsäuren von Döebner[24]) vorgezeichnet; denn es liess

[23]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. 100.
[24]) Ann. Chem. Pharm. 242. 265.

sich erwarten, dass, wenn man statt Anilin und dessen Homologen aromatische Amidosäuren auf Brenztraubensäure und Aldehyde einwirken liess, in α-Stellung alkylierte Chinolindicarbonsäuren entstehen würden, welche die beiden Carboxyle in beiden Kernen enthielten.

Der Versuch hat die Theorie bestätigt; ich habe durch Einwirkung von p-Amidobenzoësäure auf Brenztraubensäure und Acetaldehyd, resp. Propylaldehyd die α-Methyl- und α-Aethyl-p-γ-Chinolindicarbonsäure erhalten:

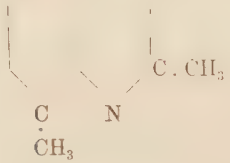




Bezüglich der experimentellen Détails verweise ich auf den experimentellen Teil meiner Arbeit.

Experimenteller Teil.

Darstellung des o-Methylchinaldins.



Die Darstellung der Base geschah nach der Angabe von Döbner und von Miller[1]). Da aber die beiden Forscher an dieser Stelle nur auf die ganz analoge Darstellung des Chinaldins verweisen[2]), so möchte ich dasjenige Verfahren beschreiben, welches bei den wiederholten Darstellungen der Base die beste Ausbeute lieferte.

200 g reines Ortho-Toluidin wurden in 400 g roher Salzsäure gelöst, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und aus einem Tropftrichter 300 g Paraldehyd tropfenweise zugegeben. Nachdem alles zugeflossen, erhitzt man noch 3 –4 Stunden auf dem Wasserbade. Der Inhalt des Kolbens färbt sich dabei dunkelbraun unter reichlicher Harzbildung. Die Reactionsmasse, welche neben dem Chlorhydrat der Chinolinbase unangegriffenes Toluidin enthält, wird zur Beseitigung des letzteren stark mit Wasser verdünnt und vorsichtig

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 2469.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 2465.

in der Kälte mit einem Überschuss von Natriumnitrit (ca. 40 g) diazotiert und dann einige Zeit gekocht, bis alle salpetrige Säure entwichen ist, wobei sich die Menge des Harzes vermehrt. Die gesamte Flüssigkeit wird dann in einen grossen Kolben gebracht, mit Natronlauge übersättigt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers das zurückbleibende dunkelbraune Öl fractioniert. Durch wiederholtes Fractionieren erhält man die reine Base als schwach gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 250 bis 253° (Siedep. nach Döbner und von Miller: 252°). Die Fractionen von 220 bis 250° enthalten aber, selbst bei lange Zeit fortgesetztem Fractionieren, stets eine nicht unerhebliche Quantität Base. Um dieselbe aus diesen Antheilen zu gewinnen, löst man die letzteren in Alkohol und fällt mit einem Überschuss einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure das Pikrat. Dasselbe wird von der Mutterlauge abgesaugt und mit Natronlauge zersetzt. Die abgeschiedene Base wird mit Äther extrahiert und ist nach einmaligem Fractionieren rein. Die Ausbeute an reinem o-Methylchinaldin betrug aus 200 g o-Toluidin: 75 g. (27% der theor. Ausbeute.)

Von den Salzen der Base sind das Platindoppelsalz und das Chromat bekannt.

Chlorhydrat. $C_{11}H_{11}N.HCl$.

Aus der salzsauren Lösung der Base krystallisiert das Chlorhydrat in langen, weissen, glänzenden Nadeln.

Pikrat. $C_{11}H_{11}N.C_6H_3O(NO_2)_3$.

Versetzt man die concentrierte alkoholische Lösung der Base mit einem Überschuss einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat in gold-

gelben Blättchen aus. Die Stickstoffbestimmung in der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz ergab:

Berechnet für: $C_{11}H_{11}N.C_6H_3O(NO_2)_3$	Gefunden:
$N = 14{,}51$	14,76 p. Ct.

Nitrit. $C_{11}H_{11}N.HNO_2$.

Versetzt man das in der berechneten Menge Salzsäure gelöste salzsaure Salz der Base mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten nach längerer Zeit das salpetrigsaure Salz aus. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in weissen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für: $C_{11}H_{11}N.HNO_2$:	Gefunden:
$N = 13{,}72$	13,91 p. Ct.

Oxydation des Ortho-Methylchinaldins mit Chromsäure in Schwefelsäure.

Die bisher bei der Oxydation des Para- sowie des Meta-Toluchinaldins gemachten Erfahrungen berechtigen zu der Aufstellung des Satzes:

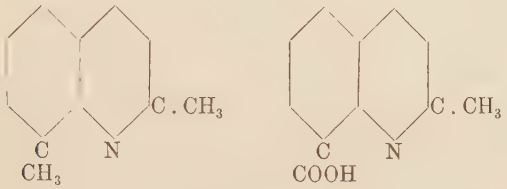
„Besteht eine Concurrenz zwischen zwei Methylgruppen, die in je einem Kerne sich befinden, so wird bei der Oxydation mit Chromsäure das Methyl im Benzolkern zu Carboxyl oxydiert."

Für die Metastellung des Methyls im Benzolkern hat Rist[3]) diese Gesetzmässigkeit nachgewiesen, indem er das m-Toluchinaldin in die Chinaldin-m-carbonsäure überführte*).

[3]) Rist. Inaug.-Dissert. (Erlangen). München 1889: „Constitution des sog. m-Toluchinaldins."

*) Auch für die Para-Stellung ist die Oxydation in gleichem Sinne durchgeführt worden von Schnuck, wie ich aus der während der Drucklegung dieser Arbeit publicierten Abhandlung des Herrn Prof. v. Miller: „Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten" ersehe. Ber. XXIII. 2252.

Ich habe im Anschluss hieran auf Veranlassung des Herrn Prof. von Miller das auf oben beschriebene Ardargestellte o-Toluchinaldin der Oxydation mit Chromsäure unterworfen und erhielt die Chinaldin-o-carbonsäure.



10 g der Base wurden in verd. Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und hierzu eine Lösung von 30 g Chromsäure (das Doppelte der berechneten Menge) und 40 g conc. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser gegeben und hierauf im Wasserbade erwärmt. Die Oxydation geht ausserordentlich langsam vor sich, weil das sich zunächst ausscheidende dunkelorangefarbene chromsaure Salz der Base von der überschüssigen Chromsäure nur schwer angegriffen wird. Nach 4 bis 5 Tagen ist die Oxydation vollendet. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wurde darauf mit Wasser stark verdünnt, das Chrom in der Wärme mit Ammoniak gefällt und heiss von Hydroxydniederschlag abfiltriert. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure mit Barythydrat (der berechneten Menge) ausgefällt und beide Niederschläge mit Wasser ausgekocht. Das Gesamtfiltrat wurde zuerst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wobei sich geringe Mengen der Säure zersetzen. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol mehrmals extrahiert. Lässt man die filtrierte Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich die Chinaldin-o-carbonsäure in Krystallen aus, welche auf Thon getrocknet und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, kleine weisse Nädelchen darstellen. Schmelzp. 151°.

In einem anderen Falle neutralisierte ich die vom

Chromoxydhydrat abfiltrierte Lösung genau mit verd. Schwefelsäure, dampfte auf ein mässiges Volum ein und fällte das Kupfersalz der Säure mit einer Lösung von basischem Kupferacetat; das hellgrüne Salz wurde in wenig Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff in der Hitze zersetzt. Aus der von Schwefelkupfer abfiltrierten Lösung krystallisiert die Säure in ziemlich reinem Zustande aus.

Die Ausbeute ist keine gute. Ich erhielt aus 40 g Base nur 2 bis 3 g der Säure.

Dieselbe ist identisch mit der von Döbner und von Miller synthetisch aus o-Amidobenzoësäure, Paraldehyd und conc. Salzsäure dargestellten Chinaldin-o-carbonsäure.

Die Identität wurde festgestellt durch die Analyse und durch Abspaltung der Carboxylgruppe.

Die Säure krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches sie bei längerem Trocknen bei 100° verliert.

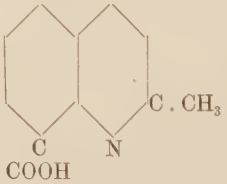
Die Analyse ergab:

Berechnet für: $C_{11}H_9NO_2 + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden: I.	II.
C = 67,35	67,20 —	p. Ct.
H = 5,10	5,32 —	„
N = 7,14	— 7,18	„
H_2O = 4,59	4,83 —	„

Der Schmelzpunkt 151° steht in Übereinstimmung mit der Angabe der oben genannten Autoren.

Trockene Destillation der Säure.

Kam der durch Oxydation des o-Toluchinaldins erhaltenen Säure die Constitution:



zu, so musste sie bei der trockenen Destillation mit Natronkalk Chinaldin liefern.

Es wurden 2 g nicht umkrystallisierter Säure mit der fünffachen Menge gepulverten Natronkalks fein verrieben in einer kleinen Retorte der trockenen Destillation unterworfen. Das ölige Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgedunstet und die Base in einem kleinen Fractionierkölbchen fractioniert. Die Hauptmenge, welche bei 240 bis 245° überging und den charakteristischen Geruch des Chinaldins besass, wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid das Platindoppelsalz gefällt, welches sich als schmutziggelber krystallinischer Niederschlag ausschied. Derselbe wurde in heissem Wasser gelöst. Das Platindoppelsalz des Chinaldins krystallisierte in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt: 225°.

Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet für: $(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt = 28,2	27,8 p. Ct.

Oxydation des o-Toluchinaldins mit Kaliumpermanganat.

Wie im einleitenden Teile dargelegt worden ist, werden die Chinolinbasen, welche ein Alkyl im Pyridinkern in α-Stellung enthalten durch Permanganat in Säurederivate der o-Amidobenzoësäure übergeführt, indem der Pyridinkern gesprengt wird. So erhielten Döbner und von Miller durch Oxydation des Chinaldins die Acethylanthranilsäure[4]), durch Oxydation des α-Phenylchinaldins die Benzoylanthranilsäure[5]); da nun Chino-

[4]) Döbner, v. Miller. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 3077.
[5]) Döbner, v. Miller. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 1665.

lin mit Permanganat oxydiert Pyridindicarbonsäure giebt[6]), so ist damit erwiesen, dass ein Alkyl in α-Stellung die Widerstandsfähigkeit des Pyridinkernes gegen das Oxydationsmittel aufhebt.

Es war nun von Interesse zu entscheiden, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn ausser dem Alkyl in α-Stellung im Pyridinkern sich noch ein zweites Alkyl im Benzolkern befindet. Diesen Bedingungen entspricht das o-Toluchinaldin; ich habe dasselbe deshalb der Oxydation mit Permanganat unterworfen und konnte feststellen, dass die Reaction in demselben Sinne verläuft, wie beim Chinaldin: Der Pyridinkern wird gesprengt und es entsteht eine Acetylamidotoluylsäure.

Je 10 g der Base wurden in einem 3 Liter haltenden Kolben in 1500 g Wasser suspendiert und eine Lösung von 42 g Permanganat in 500 g Wasser portionenweise bis zur jedesmaligen Entfärbung des Kolbeninhaltes unter kräftigem Schütteln zugegeben. Zuerst tritt die Entfärbung schnell ein, später kann sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Bei den mannigfachen Versuchen die für die Ausbeute günstigsten Bedingungen ausfindig zu machen, zeigte es sich, dass es von grosser Wichtigkeit ist bei der Oxydation die durch das Kaliumcarbonat bedingte Alkalität der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit verd. Schwefelsäure abzustumpfen, d. h. in neutraler oder ganz schwach saurer Flüssigkeit zu oxydieren. Ist dieselbe alkalisch, so greift das Oxydationsmittel im Verlaufe nur noch sehr schwer an, wenn die Hälfte desselben zugegeben ist, und die Ausbeute an Säure ist eine sehr unbefriedigende Ebenso ist das Resultat kein

[6]) Hoogewerf und v. Dorp. Rec. d. tr. chim. d. P.-B. 1. 107. Ann. Chem. Pharm. 204. 117.

günstiges, wenn man von vorneherein die Base in Schwefelsäure löst und die Oxydation in saurer Lösung vornimmt.

Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte neutrale oder ganz schwach saure Lösung wird, wenn nötig, genau neutralisiert und bis zur Trockene, zuletzt unter fortwährendem Umrühren, eingedampft. Dabei tritt ganz intensiv der charakteristische Geruch nach Acetamid auf. Der braune Rückstand wird mehrfachm it absolutem Alkohol extrahiert und die vom Kaliumsulfat abfiltrierte dunkelbraune alkoholische Lösung etwas eingedampft und dann im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach Verlauf einiger Tage beginnt die Krystallisation; es scheiden sich zu Büscheln vereinigte, von der Mutterlauge braun gefärbte Nadeln aus, welche abgesaugt und auf Thon getrocknet rein weiss werden. Das erhaltene Product stellt ein Gemisch der freien Säure und des Kalisalzes derselben dar.

Ich erhielt von diesem Rohmaterial auf dem beschriebenen Wege aus 40 g Base ca. 8 g Säure d. h. 20%, während die Ausbeute nur 7 bis 8% beträgt, wenn man in alkalischer Flüssigkeit oxydiert. Behufs Darstellung der freien Säure wird das Gemisch in Natriumcarbonatlösung gelöst und mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert. Die freie Säure scheidet sich dabei in schönen glänzenden Kryställchen aus und ist in diesem Zustande vollständig rein, wenn man die Mutterlauge absaugt. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert erhält man die Säure in feinen, seidenglänzenden Nadeln.

Der Schmelzpunkt ist 193°.

Der bei der Oxydation abgeschiedene Braunstein wird in Wasser suspendiert, mit wenig verd. Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei man die unangegriffene Base zurückgewinnt. Das Filtrat vom

Braunstein wird neutralisiert, zur Trockene eingedampft und genau so verfahren, wie oben.

Man erhält auf diese Weise noch eine kleine Menge derselben bei 193° schmelzenden Säure.

Dieselbe ist in heissem Wasser und in Alkohol löslich, in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton schwer löslich; in verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in concentrierten löslich beim Kochen, wobei eine Spaltung vor sich geht, da Zusatz von Wasser keine Fällung mehr bewirkt; in Alkalien ist die Säure in der Kälte leicht löslich.

Mit Platinchlorid bildet sie kein Doppelsalz.

Dies Verhalten weist darauf hin, dass die Säure keine basischen Eigenschaften hat.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	
C =	61,71;	61,43;	61,22	—	p. Ct.
H =	5,94;	5,72;	6,00	—	„
N =	—	—	—	7,28	„

Dieselben weisen auf die Formel: $C_{10}H_{11}NO_3$ und zwar nur auf diese Formel, wenn man die Annahme macht, dass die Säure ein Atom Stickstoff enthält, was zweifellos der Fall sein dürfte.

Die erhaltenen Zahlen stehen im Einklang mit den für eine Acetylamidotoluylsäure berechneten, während sie einer Carbonsäure des Pyridins nicht entsprechen.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:

C = 62,17 p. Ct.
H = 5,7 „
N = 7,25 „

War es nach diesen Resultaten schon wahrscheinlich, dass die Oxydation in demselben Sinne verlaufen war wie beim Chinaldin, so musste die Spaltung der Säure sicheren Aufschluss über die Natur derselben

geben, da bei der trockenen Destillation Toluidin entstehen musste, wenn eine Amidotoluylsäure vorlag.

Um die Basicität der Säure festzustellen, habe ich das Silbersalz und das Kalksalz dargestellt und analysiert.

Silbersalz.

Die Säure wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und die berechnete Menge Silbernitrat zugegeben. Beim Eindampfen scheidet sich das Silbersalz in kleinen, weissen, rhombischen Krystallen aus. Dasselbe wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Das Salz bräunt sich am Lichte nach kurzer Zeit. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgenden Gehalt an Silber:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{10}NO_3 . Ag.$	I.	II.
Ag = 36,00	35,6	35,55 p. Ct.

Kalksalz.

Die in Wasser gelöste Säure wurde mit fein gepulvertem Kalkspath gekocht, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte, vom kohlensaurem Kalk abfiltriert, zur Trockene verdampft und mit heissem Wasser aufgenommen. Aus der Lösung krystallisiert das Salz in glänzenden weissen Blättchen.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{10}H_{10}NO_3]_2 . Ca$	
Ca = 9,43	9,24 p. Ct.

Es liegt demnach in der That eine einbasische Säure vor.

Spaltung der Säure.

Eine Spaltung der Säure tritt schon ein beim Kochen mit conc. Salzsäure, welche wahrscheinlich

Verseifung der Acetylgruppe bewirkt; ich habe diese Reaction nicht weiter verfolgt, weil es mir für den Constitutionsbeweis wichtiger und entscheidender erschien durch Abspaltung der Carboxyl- und der Acetylgruppe zum Toluidin zu gelangen, dessen Identificierung keine Schwierigkeiten bieten konnte.

Erhitzt man die Säure für sich längere Zeit auf 125 bis 130°, so beginnt die Zersetzung unter Entwicklung von Dämpfen, welche deutlich nach Acetamid riechen. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass bei dieser verhältnismässig niedrigen Temperatur die Amidogruppe abgespalten wird, zumal bei bedeutend stärkerem Erhitzen in der Hauptsache Toluidin entsteht. Bei 193° schmilzt die Säure; die Entwickelung von Kohlensäure beginnt erst bei 210° und die Zersetzung ist eine vollständige, wenn man die Temperatur längere Zeit auf 250° erhält.

Destillation mit Baryt.

Um die Base zu erhalten unterwarf ich die Säure der trockenen Destillation mit Baryumoxyd, weil durch dieses Verfahren aromatische Amidosäuren in die entsprechenden Basen übergeführt werden. — Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit der 3- bis 4fachen Menge Baryt fein gepulvert und gemengt und in einem Glasrohr erhitzt, dessen ausgezogenes Ende mit einem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Absorptionsgefäss verbunden war; die bei der Destillation auftretenden schweren Dämpfe verdichteten sich teilweise in dem vorderen Teile des Rohres zu Öltröpfchen, teils wurden sie in der Vorlage absorbiert; das in Salzsäure gelöste Öl wurde darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf abdestilliert.

Die salzsaure Lösung der Base ergab die Reactionen des Toluidins, nämlich mit Chlorkalklösung eine

violette Färbung; ebenso wurde Holzfaser intensiv gelb gefärbt.

Die Base wurde mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther abgedunstet, wonach ein dunkelbraunes Öl resultierte, welches deutlich nach Anilin roch. Ein Tropfen gab deutlich die Isonitrilreaction. Die erhaltene Menge war aber zu gering, als dass ich eine Reinigung der Base durch fractionierte Destillation hätte ausführen können.

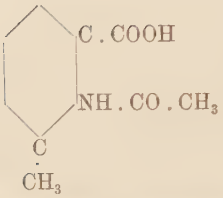
Da nun besonders charakteristische Salze des o-Toluidins nicht vorliegen — das Chloroplatinat ist seltsamerweise noch garnicht dargestellt —, so hielt ich es für das Beste, die Base zu acetylieren, da das ev. entstehende o-Acettoluid als gut krystallisierende, wohlcharakterisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 107° leicht zu identificieren sein musste.

Acetylierung der Base.

Die Base wurde 6 Stunden lang mit Eisessig im Überschuss gekocht, und das Reactionsproduct in Wasser gegossen; es schieden sich Öltröpfchen ab; dieselben wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit angesäuertem Wasser gewaschen und getrocknet. Aus derselben krystallisiert die Acetylverbindung in dünnen Nadeln.

Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 108°. (Schmelzpunkt des o-Acettoluid nach Beilstein, Kuhlberg: 107°.)

Die durch Oxydation des o-Toluchinaldins mit Permanganat erhaltene Säure hat demnach bei der trockenen Destillation mit Baryt o-Toluidin gegeben, sie ist also als Acetylamidotoluylsäure anzusprechen:



Die Stellung der drei Substituenten ist durch die Bildungsweise garantiert; die Anwesenheit der Acetylgruppe direct nachzuweisen, hielt ich nicht für erforderlich, da einerseits die Analyse, andrerseits die Eigenschaften der Säure deutlich für eine substituierte Amidosäure sprechen. Dieselbe zeigt keine basischen Eigenschaften, ist in verdünnten Mineralsäuren unlöslich; kocht man dagegen mit concentrierten Säuren, so geht sie in Lösung, kann aber durch Verdünnen mit Wasser nicht wieder ausgefällt werden: wahrscheinlich entsteht dabei durch Verseifung der Acetylgruppe die freie Amidosäure.

Das Verhalten der Acetylamidotoluylsäure ist vollständig analog dem der Acetylanthranilsäure: auch diese wird durch verdünnte Säuren gefällt, durch concentrierte leicht gespalten und liefert kein Platindoppelsalz; der Schmelzpunkt liegt nach Jackson bei 179—180°, nach Döbner und von Miller bei 185°. Der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen homologen Säure liegt 13° resp. 8° höher, bei 193°.

Die Oxydation des o-Toluchinaldins ist demnach ganz analog der des Chinaldins verlaufen, indem der Pyridinkern gesprengt wurde. Es ist somit nachgewiesen, dass die Anwesenheit eines Methyls im Benzolkern neben einem im Pyridinkern bei der Oxydation mit Permanganat auf den Gang der Reaction keinen Einfluss ausübt. Dieselbe wird, wie beim Chinaldin, bedingt durch die α-Stellung des Methyls im Pyridinkern.

Für die β-Stellung eines solchen liegt noch kein Oxydationsversuch mit Permanganat vor.

Von grossem Interesse wäre es nun noch zu erfahren, wie sich Chinolinbasen gegen Permanganat verhalten, welche neben einem Methyl im Pyridinkern in β- oder γ-Stellung noch ein Methyl im Benzolkern enthalten. Zur Darstellung solcher Chinolinbasen eignet sich die Synthese von C. Beyer[7]), welche durch Einwirkung eines Gemenges von Aldehyd und Keton auf Anilinbasen zu in γ-Stellung methylierten Chinolinen führt.

Für die β-Stellung haben von Miller und Kinkelin[8]) eine Synthese angegeben, welche auf der Einwirkung von einer mit Salzsäure gesättigten Mischung von Methylal und Propionaldehyd auf Anilin beruht.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Chinolindicarbonsäuren, welche die beiden Carboxylgruppen in je einem Kerne enthalten. Solche Dicarbonsäuren sind bisher unbekannt.

Man konnte erwarten, dieselben auf zweierlei Weise zu erhalten:

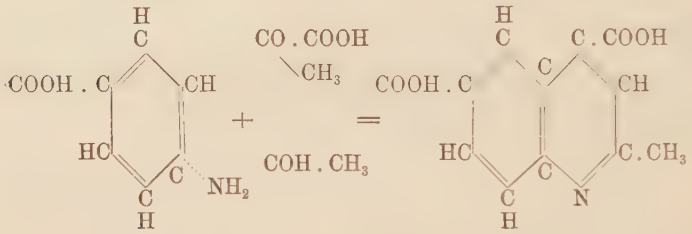
1. Durch Oxydation einer alkylierten Monocarbonsäure des Chinolins, eine Methode, welche bei der Darstellung der Polycarbonsäuren des Pyridins der allgemeinsten Anwendung fähig ist.
2. Auf synthetischem Wege, indem man die Döbnersche Synthese der α-Alkylcinchoninsäuren in der Weise variierte, dass man statt

---

[7]) C. Beyer. Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 422.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. XX. 1916.

aromatischen Aminbasen Amidosäuren auf Aldehyde und Brenztraubensäure einwirken liess. Auf diese Weise musste man zu Dicarbonsäuren des Chinolins gelangen, welche das Alkyl des angewandten Aldehyds in α-Stellung, das eine Carboxyl in γ-Stellung im Pyridinkern und das zweite Carboxyl im Benzolkern in Ortho-, Meta- oder Parastellung enthielten.

p-Amidobenzoësäure, Brenztraubensäure und Acetaldehyd würden demnach nach Analogie der Synthese von Döbner in folgender Weise auf einander einwirken:



Diese Reaction ist in dem ersten Teile dieser Arbeit näher beleuchtet.

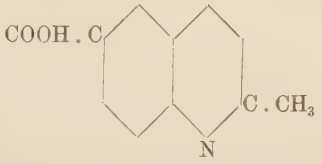
Was nun den ersten Weg betrifft, eine alkylierte Monocarbonsäure des Chinolins zu einer Dicarbonsäure zu oxydieren, so ist derselbe vor mir schon von Eckhardt erfolglos beschritten worden[9]). Bei der Oxydation der Chinaldin-m-carbonsäure mit Chromsäure und Schwefelsäure unter mehrfach modificierten Bedingungen wurde ein Teil der Säure vollständig verbrannt, der Rest intact zurückgewonnen. Ich setzte die Versuche Eckhardts in der Weise fort, dass ich Chromsäure in Eisessig und Chromsäure in verd. Eisessigsäure auf die Chinaldin-p-carbonsäure einwirken liess, gleichfalls ohne zu dem gewünschten Resultat zu gelangen. Dagegen

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 281.

zeigte es sich, dass die Oxydation ohne Schwierigkeiten von statten geht, wenn statt des Methyls eine ungesättigte Seitenkette vorhanden ist, ein Versuch, zu welchem eine Arbeit von O. Döbner die Anregung gab[10]), welchem es gelungen war, die α-Benzylidencinchoninsäure mit Permanganat zu α-γ-Chinolindicarbonsäure zu oxydieren.

Alle folgenden Versuche habe ich mit der Paraverbindung ausgeführt, weil mir grössere Mengen p-Amidobenzoësäure zu Gebote standen.

Darstellung der Chinaldin-p-carbonsäure.



$$C_6H_4 . COOH . NH_2 + 2\,CH_3 . CHO = C_{10}H_9NO_2 + 2\,H_2O + H_2.$$

Die Säure wurde nach der Angabe von Döbner und von Miller dargestellt[11]).

80 g p-Amidobenzoësäure und 120 g concentrierte Salzsäure (38%) wurden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und durch einen Tropftrichter langsam 80 g Paraldehyd zugegeben. Man erhitzt dann noch einige Stunden und filtriert die dunkelbraune Flüssigkeit von der gebildeten humusartigen Substanz ab. Das Filtrat wird auf ein geringes Volum eingedampft; in der Kälte erstarrt es dann zu einem festen, stark gefärbten Brei des Chinaldin-p-carbonsäurehydrochlorids. Dasselbe wird abgesaugt und mit con-

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 3006.
[11]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 939.

centrierter Salzsäure gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, welche unveränderte Amidobenzoësäure enthält. Aus der Lösung des Chlorhydrates in wenig Wasser wird die freie Säure mit der berechneten Menge Natriumcarbonat ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 259° in Übereinstimmung mit der Angabe von Döbner und v. Miller. Die Ausbeute aus 80 g Amidobenzoësäure betrug 30 g der Chinaldin-p-carbonsäure, also 37 bis 38%.

Oxydation der Chinaldin-p-carbonsäure mit Chromsäure in Eisessig.

Von der Oxydation der Säure mit Chromsäure in Schwefelsäure, glaubte ich Abstand nehmen zu dürfen, da zu erwarten war, dass die Paraverbindung dasselbe negative Verhalten gegen dieses Oxydationsgemisch zeigen würde, wie die Metaverbindung Eckhardts.

10 g Chinaldin-p-carbonsäure wurden in wenig Eisessig gelöst und zu der Lösung 15 g Chromsäure in Eisessig langsam zugegeben. Die Reduction der Chromsäure war in der Kälte schon nach $^3/_4$ Stunden beendigt; dabei wurde eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung beobachtet, welche nur von abgespaltener Kohlensäure herrühren konnte, so dass ein ungünstiges Resultat vorauszusehen war. Die Essigsäure wurde mit Wasserdampf abdestilliert; vom ausgefallenen Chromoxyd abfiltriert und im Filtrat der Rest als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt. Das zur Trockene eingedampfte Filtrat ergab beim Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol nur eine geringe Menge unveränderter Chinaldin-p-carbonsäure, wie sich aus dem bei 259° liegenden Schmelzpunkt ergab. Da ich bereits früher bei der synthetischen Darstellung von Dicarbonsäuren des Chinolins, welche in beiden Kernen carboxyliert sind, die Erfahrung gemacht

hatte, dass diese Körper in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind, so war zu erwarten, dass, wenn hier durch Oxydation überhaupt eine solche Dicarbonsäure entstanden war, diese in den Chromniederschlägen gesucht werden musste. Dieselben wurden deshalb mit ganz verdünnter Natronlauge ausgekocht und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei nur unveränderte Chinaldin-p-carbonsäure ausfiel, wie sich aus dem Schmelzpunkt ergab. Ich erhielt so nicht ganz $^1/_3$ der angewandten Säure zurück.

Die Vermutung, dass die Oxydation unter den gegebenen Bedingungen zu weit gegangen sei, eine Vermutung, welche gestützt wurde durch die lebhafte Kohlensäureentwickelung, welche bei dem Versuche beobachtet wurde, liess mich die Versuchsbedingungen abändern und in grösserer Verdünnung arbeiten.

Oxydation der Chinaldin-p-carbonsäure mit Chromsäure in verd. Essigsäure (30%).

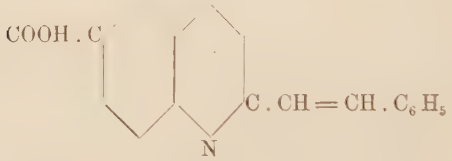
5 g Chinaldin-p-carbonsäure wurden in ziemlich viel verdünnter Essigsäure (30%) gelöst und 6 g Chromsäure (die berechnete Menge) allmählich zugegeben. Nach ca. 8 Stunden ist die Reduction der Chromsäure vollständig. Hierauf wurde genau so verfahren, wie oben. Obgleich eine Kohlensäureentwickelung diesmal nicht beobachtet wurde, so wurde dennoch gleichfalls nur unveränderte Chinaldin-p-carbonsäure zurückerhalten, so wohl aus den Filtraten, wie aus den Chromniederschlägen und zwar diesmal in erheblich grösserer Menge. $^2/_3$ der angewandten Substanz waren unverändert geblieben.

Condensation der Chinaldin-p-carbonsäure mit Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Benzylidenverbindung mit Chromsäure in Schwefelsäure.

Durch die obigen Versuche in Verbindung mit denen von Eckhardt war erwiesen, dass durch Oxydation einer methylierten Monocarbonsäure des Chinolins keine Dicarbonsäure erhalten wird, sondern dass das Oxydationsmittel garnicht oder zu energisch eingreift.

Ich schlug deshalb den von Döbner vorgezeichneten Weg ein und stellte zunächst das Condensationsproduct aus Chinaldin-p-carbonsäure und Benzaldehyd dar, um die so erhaltene Säure mit ungesättigter Seitenkette der Oxydation zu unterwerfen.

α-Benzylidenchinolin-p-carbonsäure.



10 g Chinaldin-p-carbonsäure wurden mit 10 g Benzaldehyd unter Zusatz von wenig Chlorzink in einem Kolben im Schwefelsäurebade 2 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt. Der Kolbeninhalt stellt danach einen gelbbraunen Krystallbrei dar. Die Condensation vollzieht sich auch ohne Zusatz von Chlorzink; doch beschleunigt ein wasserentziehendes Mittel die Reaction ganz wesentlich. Bei Wasserbadtemperatur ist überhaupt keine Einwirkung wahrzunehmen. Der überschüssige Benzaldehyd wird mit Wasserdampf abgetrieben und die Säure, welche in rohem Zustande eine intensiv gelbgefärbte krystallinische Masse darstellt, zur Entfernung unveränderter Chinaldin-p-carbonsäure und des Chlorzinks längere Zeit

auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Die Ausbeute ist quantitativ; sie beträgt 14 g aus 10 g Chinaldincarbonsäure.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in verd. und abs. Alkohol, in Äther, Benzol, Ligroin, Toluol, Aceton, Chloroform Eisessig und in verdünnten Mineralsäuren. Das einzige Lösungsmittel ist verdünnte Essigsäure (30%ig), woraus die Säure umkrystallisiert wurde. Kleine hochgelbe, mit einander verwachsene Nadeln. Beim Erhitzen auf 250° fängt die Säure an sich zu zersetzen und schmilzt bei 264°. Einigermassen concentrierte Lösungen von Alkalien und Alkalicarbonaten verwandeln die Säure sofort in das betr. Alkalisalz, ohne dasselbe zu lösen, dabei findet ein momentaner Farbenwechsel von intensiv gelb in weiss statt; beim Verdünnen mit Wasser löst sich das Salz, und die freie Säure kann mit verdünnten Mineralsäuren wieder ausgefällt werden.

Der basische Charakter der Chinolinmonocarbonsäuren ist demnach durch den Eintritt der ungesättigten Seitenkette verloren gegangen.

Die Eigenschaften der Säure stimmen mit der von Döbner beschriebenen α-Cinnamenylcinchoninsäure[12]) im wesentlichen überein.

Die Substanz ist sehr schwer zu verbrennen; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd blieb stets Kohle im Rohr zurück. Folgende Zahlen wurden bei der Verbrennung mit Bleichromat erhalten:

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{18}H_{13}NO_2$	I.	II.	III.	
C = 78,54	78,57;	78,30;	—	p. Ct.
H = 4,73	4,80;	4,88;	—	„
N = 5,09	—	—	5,36;	„

[12]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 3006.

Oxydation der α-Benzylidenchinolin-p-carbonsäure mit Chromsäure in Schwefelsäure.

3 g der Säure wurden fein gepulvert in 50 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 5) suspendiert, dazu 4 g Chromsäure in 12 g conc. Schwefelsäure und 20 g Wasser gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz wird von der Chromsäure ausserordentlich langsam angegriffen und die Oxydation machte erst bemerkenswerte Fortschritte, nachdem sich die Flüssigkeit wesentlich concentriert hatte, so dass die Operation 4 bis 5 Tage in Anspruch nahm.

Bei einer Wiederholung des Versuches suspendierte ich 5 g der Säure in Eisessig (50 g) und gab 5 g Chromsäure in wenig Eisessig gelöst allmählich hinzu; schon in der Kälte ging so die Oxydation sehr rasch von statten; doch zeigte sich, dass der grösste Teil der Benzylidenverbindung unverändert geblieben war und dass die Ausbeute an Dicarbonsäure eine wesentlich schlechtere war, wie bei obigem Versuche.

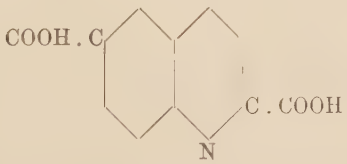
Ich modificierte deshalb die Bedingungen folgendermassen:

10 g der Benzylidenverbindung wurden in wenig Schwefelsäure (1 : 1) suspendiert und 17 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm Schwefelsäure (1 : 5); allmählich zugegeben. Die Oxydation geht auf dem Wasserbade ziemlich schnell vor sich. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich sehr bald eine Krystallhaut von Benzoësäure ab, welche in den Hals des Kolbens sublimiert und denselben in zarten, flockigen Krystallen ganz erfüllt. Dieselbe wurde durch ihren Schmelzpunkt (120°) identificiert.

Nach Beendigung der Oxydation wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein krystallinischer, hellgelber Niederschlag ausschied, welcher die Chinolindicarbonsäure in unreinem Zustande darstellt. Derselbe wurde

abfiltriert und mit verd. Alkohol sorgfältig ausgewaschen, um alle Benzoësäure zu entfernen, darauf längere Zeit mit verd. Essigsäure gekocht, um unangegriffene Benzylidenverbindung in Lösung zu bringen; sind einigermassen erhebliche Quantitäten nicht oxydierten Productes zugegen, so ist eine vollständige Trennung auf diesem Wege kaum zu erreichen. Man muss in diesem Falle das Gemisch der beiden Säuren mit nicht zu verdünnter Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung digerieren, wobei die Dicarbonsäure in Lösung geht, während das in alkalischen Flüssigkeiten schwer lösliche Natronsalz der Benzylidenverbindung ungelöst bleibt. Aus der Lösung des Natronsalzes wird die freie Dicarbonsäure mit verdünnten Säuren in weissen Flocken ausgefällt, die nach einigem Stehen sich als krystallinischer Niederschlag absetzen. Es empfiehlt sich jedoch die Oxydation nicht eher zu beendigen, als bis fast alle Substanz oxydiert ist; lässt man aber Chromsäure in grösserer Gewichtsmenge als der angegebenen einwirken, so verschlechtert sich die ohnehin mässige Ausbeute; man thut daher gut nicht mehr als 5 g der Benzylidenverbindung in einer Operation zu verarbeiten, die Chromsäure langsam zuzugeben und tüchtig zu schütteln, um eine möglichst vollständige Oxydation zu erreichen.

Chinolin-α-p-dicarbonsäure.



Ich erhielt aus 10 g Benzylidenchinolincarbonsäure 2 g der Dicarbonsäure. Dieselbe stellt ein weisses (mit

einem Stich ins Gelbe) krystallinisches Product dar, welches nicht umkrystallisiert werden konnte, da der Körper in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist; nur in Alkalien löst er sich mit Leichtigkeit. Diese Passivität gegen Lösungsmittel scheint überhaupt ein Charakteristicum der in beiden Kernen carboxylierten Dicarbonsäuren des Chinolins zu sein, denn die von mir auf synthetischem Wege dargestellten Alkylchinolindicarbonsäuren, welche in Folgendem besprochen werden, zeigen dieselbe Eigentümlichkeit.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt zwischen 275 und 280°; bei 265° tritt Bräunung der Substanz ein.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{11}H_7NO_4$	I.	II.	III.	
C = 60,83	60,14;	60,56;	—	p. Ct.
H = 3,22	3,60;	3,47;	—	„
N = 6,45	—	—	6,70	„

Analyse II wurde mit einem Präparat ausgeführt, welches in Natriumcarbonat gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt worden war.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz wurde aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mit basisch essigsaurem Kupfer als hellgrünes Pulver gefällt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_5NO_4.Cu$	
Cu = 26,59;	26,30 p. Ct.

Synthetische Darstellung von α-Alkylchinolindicarbonsäuren.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Brenztraubensäure stellte ich mir jedesmal frisch dar nach der Vorschrift von O. Döbner[13]) indem ich ein fein gepulvertes, inniges Gemisch von 150 g Weinsäure und 300 g Kaliumdisulfat in einer grossen Retorte der trockenen Destillation unterwarf und das übergegangene Product fractionierte. Bei gut geleiteter Operation erhält man 35 bis 40 g Brenztraubensäure.

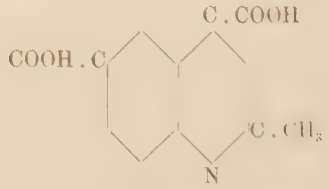
p-Amidobenzoësäure, Brenztraubensäure und Acetaldehyd.

30 g p-Amidobenzoësäure wurden in heissem absolutem Alkohol gelöst und zu einem Gemisch von einem Molekül Acetaldehyd (12 g) und einem Molekül Brenztraubensäure (20 g) in absol. Alkohol zugegeben. Doch dürfen die alkoholischen Lösungen nicht zu verdünnt sein, weil die Ausbeute dadurch wesentlich schlechter wird. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit vollzieht sich die Reaction ziemlich stürmisch. Die anfangs hellrothe Lösung färbt sich dunkelrot, und die in Alkohol unlösliche Dicarbonsäure setzt sich als weisse, krystallinische Masse ab; man erwärmt dann noch 2 Stunden und filtriert die ausgeschiedene Säure ab. Aus der durch Eindampfen etwas concentrierten Mutterlauge fällt in der Kälte eine weitere Menge etwas unreinerer, rötlich gefärbter Säure aus. Das Filtrat von dieser wird eingedampft und das restierende dunkelrote Harz mit äusserst verdünnter Natronlauge in der Kälte angerührt. (Einigermassen concentrierte Lauge löst das Harz eben-

[13]) Ann. Chem. Pharm. 242. 265.

falls.) Aus der so erhaltenen Lösung des Natronsalzes der Säure wird die freie Säure mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Doch muss diese Operation wiederholt werden, wenn es darauf ankommt, die Säure rein zu bekommen. Man erhält auf diese Weise aus 30 g Amidobenzoësäure 5 bis 6 g fast reine Dicarbonsäure, aus der Mutterlauge 2 bis 3 g etwas unreineren Productes und aus dem Harz noch etwa 2 g; im ganzen ungefähr 9 bis 10 g, was einer Ausbeute von 20% der theoretischen entspricht. Da für die Säure kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, so musste ich mich darauf beschränken, sie mit Alkohol möglichst sorgfältig zu waschen, wodurch das anhaftende Harz entfernt wird und die Substanz eine reine, weisse Farbe annimmt. Die bei der Condensation zuerst ausgefallene Menge erhält man auf diese Weise ganz rein, abgesehen von mechanischen Verunreinigungen, welche für die Analyse durch Lösen im Natriumcarbonat und Wiederausfällen (am besten mit verd. Essigsäure) entfernt werden müssen.

Chinaldin-γ-p-dicarbonsäure.



Die Säure bildet eine schwach gelbliche, krystallinische Masse; unter dem Mikroskop lassen sich bei scharfer Vergrösserung nadelförmige Krystalle unterscheiden.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff,

Aceton, Methylalkohol, Eisessig und in Mineralsäuren; leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; doch lassen sich aus diesen Lösungen durch Eindampfen krystallisierende Alkalisalze nicht erhalten. Aus der wässrigen Lösung derselben werden die Salze der Metalle ausgefällt; von diesen fällt krystallinisch das Kupfersalz, die anderen flockig.

Die basischen Eigenschaften, welche die Monocarbonsäuren des Chinolins zugleich als tertiäre Amine kennzeichnen, sind mit dem Eintritt des zweiten Carboxyls verloren gegangen.

Die Säure verliert weder über Schwefelsäure, noch bei einer Temperatur von 110° an Gewicht; sie ist demnach wasserfrei.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{12}H_9NO_4$	I.	II.	III.	
C = 62,33	62,44;	62,57;	—	p. Ct.
H = 3,90	4,20;	4,31;	—	„
N = 6,06	—	—	6,30	„

Kupfersalz.

Das Kupfersalz wurde aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

Das Salz ergab, im Tiegel geglüht, folgenden Gehalt an Kupfer:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_7NO_4 . Cu$	
Cu = 21,5	21,33 p. Ct.

Silbersalz.

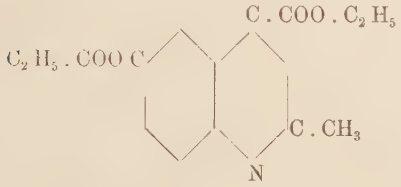
Das Silbersalz wurde aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als flockiger,

weisser Niederschlag ausgefällt; derselbe ist äusserst lichtempfindlich und wird schon beim Auswaschen schwarzbraun, weshalb ich von einer Analyse Abstand nahm.

Esterificierung der Säure.

Ich habe die Säure esterificiert in der Erwartung, einen gut krystallisierenden Ester zu erhalten, der sich vielleicht weniger indifferent gegen Lösungsmittel und überhaupt reactionsfähiger verhielte, wie die freie Säure. — Zu diesem Zweck suspendierte ich die Säure in absolutem Alkohol und leitete unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen kräftigen Strom gasförmiger Salzsäure ein. Nach $^3/_4$ Stunden war die Substanz in Lösung gegangen; ich setzte das Einleiten bis zur Sättigung fort und verdampfte den Alkohol und die überschüssige Salzsäure; es blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, welches auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war. Ich löste dasselbe in Äther, wusch die ätherische Lösung mit Wasser und liess den Äther verdunsten. Bei den wiederholten Versuchen schieden sich in einem Falle Krystalle aus, welche von dem anhaftenden Harz durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Petroleumäther befreit wurden. Die Ausbeute war aber so schlecht, dass ich grade eine Analyse ausführen konnte, deren Zahlen auf den Diäthylester gut stimmen; doch sind die Bestimmungen mit so kleinen Quantitäten ausgeführt (0,07 g), dass eine Garantie für die Genauigkeit der Analyse wohl nicht besteht. Leider gelang es mir bei keinem der späteren Versuche, diesen Körper noch einmal krystallisiert zu erhalten.

Chinaldin-γ-p-dicarbonsäurediäthylester.

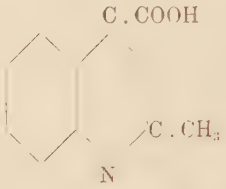


Berechnet für: $C_{16}H_{17}NO_4$	Gefunden: I.	II.	
C = 64,11	63,87	—	p. Ct.
H = 5,92	6,22	—	„
N = 4,87	—	4,98	„

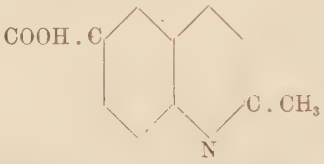
Versuche, eine Carboxylgruppe abzuspalten.

Die Chinaldindicarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen bei ungefähr 250° langsam unter Kohlensäureentwickelung und liefert nach Abspaltung beider Carboxyle Chinaldin, wofür weiter unten der experimentelle Nachweis erbracht wird. Es ist das ein Beweis dafür, dass die Methylgruppe sich, wie bei den alkylierten Cinchoninsäuren von Döbner in α-Stellung zum Stickstoff befindet. Obwohl nun auch durch die Analyse der Säure, des Kupfersalzes und des Esters genügend erwiesen scheint, dass wir es in der That hier mit einer Dicarbonsäure zu thun haben und die Parastellung des Carboxyls im Benzolkern durch die Provenienz aus der p-Amidobenzoësäure garantiert ist, andererseits die Stellung des Carboxyls im Pyridinkern durch die Analogie mit Döbners Synthese zweifellos erscheinen muss, so wäre es doch von höchstem Interesse gewesen zu constatieren, welches der beiden Carboxyle beim Erhitzen zuerst abgespalten wird. Es können durch Abspaltung eines Carboxyls zwei Chinolinmonocarbonsäuren ent-

stehen: entweder die sog. Aniluvitoninsäure (α-Methylcinchoninsäure[14])



durch Abspaltung des Carboxyls im Benzolkern, oder die Chinaldin-p-carbonsäure[15]):



durch Abspaltung des Carboxyls im Pyridinkern.

Ich versuchte nun auf den verschiedensten Wegen dies Ziel zu erreichen; doch stets ohne Erfolg. Es zeigte sich nämlich, dass die Zersetzung stets zu gleicher Zeit an beiden Carboxylen begann, denn schon bei 160° tritt deutlich der Geruch nach Chinaldin auf und rotes Lakmuspapier bläut sich, trotzdem eine äusserliche Veränderung der Substanz bei dieser Temperatur noch garnicht warzunehmen ist.

Es sei mir gestattet, die Versuche, die ich angestellt habe, hier kurz aufzuführen:

1. 2 g der Säure wurden genau abgewogen, in einem Reagenzglase im Schwefelsäurebade erhitzt, ein gewogener Kaliapparat vorgelegt und berechnet, wieviel derselbe an Gewicht zunehmen müsste, wenn ein Molekül Kohlensäure abgespalten war. Zwischen 260 und 270° trat ein regelmässiger Kohlensäurestrom auf; die

[14]) Beyer. Journ. prakt. Chem. [2] 33, 341.
[15]) Doebner, von Miller. Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 939.

Temperatur wurde constant erhalten und von Zeit zu Zeit der Kaliapparat gewogen, nachdem das Gasableitungsrohr mit einem Quetschhahn verschlossen war. Als die theoretische Gewichtszunahme erreicht war, wurde der Versuch unterbrochen und der Inhalt des Rohres mit verd. Alkohol extrahiert, in welchem die ev. entstandenen Monocarbonsäuren löslich sein mussten, doch ging nur Chinaldin in Lösung, während unveränderte Dicarbonsäure zurückblieb.

2. Da es möglich war, dass intermediär entstandene Monocarbonsäure sich bei der hohen Temperatur zersetzt hatte, (von den beiden ev. entstehenden Säuren schmilzt die eine bei 241—242°, die andere bei 259°), so wiederholte ich den Versuch bei einer Temperatur von 200°, doch gleichfalls ohne Erfolg.

3. Ich stellte das Kalksalz der Säure dar und erhitzte es vorsichtig in einer kleinen Retorte im Sandbad bis zur beginnenden Zersetzung. Auch hier trat sofort Chinaldin auf.

4. Die Säure wurde in der zur neutralen Salzbildung genau erforderlichen Menge Natriumcarbonat gelöst und die concentrierte wässerige Lösung des Natronsalzes in einer Platinschale der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Trotzdem die Spannung des Stromes stetig gesteigert wurde, bis die Flüssigkeit ins Sieden kam, beschränkte sich die Wirkung desselben darauf das Natronsalz zu zerlegen, indem am negativen Pol Alkali abgespalten wurde und am positiven die freie Säure unverändert ausfiel.

Ich gab danach die Versuche in dieser Richtung auf. Jedenfalls ist es auffällig, dass die beiden in zwei verschiedenen Kernen befindlichen Carboxylgruppen sich ganz gleich verhalten. Da die Erfahrung lehrt, dass die Carboxyle um so leichter abgespalten werden, je näher sie am Stickstoff sitzen, so wäre es vielleicht möglich, dass die

Abspaltung des im Benzolkern befindlichen Carboxyls gelänge, wenn dasselbe sich in Ortho- oder Metastellung befände. Die Differenz in der Stellung der beiden Carboxyle wäre in diesem Falle bedeutender, als im vorliegenden Falle.

Abspaltung beider Carboxyle.

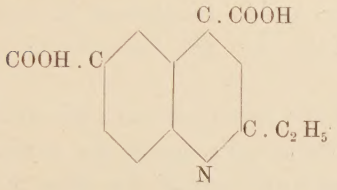
Die Säure wurde mit der vier- bis fünffachen Menge Natronkalk fein gepulvert und in einer kleinen Retorte destilliert; das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedunstet und das restierende braune Öl, welches deutlich nach Chinaldin roch, in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, worauf sich das Platindoppelsalz als schmutzig-gelber Niederschlag ausschied; derselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das in orangeroten Nadeln krystallisierende Salz zeigte den Schmelzpunkt des Chinaldinchloroplatinats: 225°.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{10}H_9N.HCl]_2PtCl_4$	
Pt = 28,2	28,5 p. Ct.

p-Amidobenzoësäure, Brenztraubensäure und Propylaldehyd.

30 g Amidobenzoësäure, 20 g Brenztraubensäure und 15 g Propylaldehyd wurden in derselben Weise condensiert, wie oben; der Gang der Reaction ist genau derselbe. Die Säure scheidet sich als rein weisse, pulvrige Masse aus; Krystallformen konnten auch bei starker Vergrösserung unter dem Mikroskop nicht wahrgenommen werden. Im übrigen zeigt die äthylierte Dicarbonsäure genau dieselben Eigenschaften wie die methylierte.

α-Äthyl-γ-p-chinolindicarbonsäure.



Berechnet für: $C_{13}H_{11}NO_4$	Gefunden: I.	II.	
C = 63,67	62,96;	63,25	p. Ct.
H = 4,49	5,07;	4,56	„
N = 5,71	6,04;	5,77	„

Kupfersalz.

Wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes als hellgrünes amorphes Pulver gefällt:

Berechnet für: $C_{13}H_9NO_4 . Cu$	Gefunden:
Cu = 20,69	20,13 p. Ct.

m-Amidobenzoësäure, Brenztraubensäure und Acetaldehyd.

Wendet man statt der p-Amidobenzoësäure die Metaverbindung an, so geht die Reaction viel energischer von statten.

Arbeitet man unter denselben Bedingungen, wie bei den oben beschriebenen Condensationen, so färbt sich das alkoholische Reactionsgemisch auf dem Wasserbade in wenigen Minuten bordeauxrot; es fällt aber keine Säure aus, auch bei tagelangem Stehen in der Kälte nicht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols resultiert ein dunkelrotes Harz, dem ich keine Säure entziehen konnte, da es auch in verdünnten Alkalien mit der grössten Leichtigkeit löslich ist. — Auch als ich in der Kälte condensierte und weniger Brenztraubensäure

anwandte, war das Resultat das gleiche; selbst wenn man die Condensation unter Eiskühlung vornimmt und die Lösung der Amidobenzoësäure in kleinen Portionen allmählich zugiebt, ist die Einwirkung noch eine sehr energische.

In einem Falle gelang es mir zwar eine kleine Menge eines krystallinischen Productes zu isolieren, doch war die Quantität zu unbedeutend, als dass ich eine Analyse hätte ausführen können. Jedoch können die Versuche hierüber keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden und es ist kaum zu bezweifeln, dass bei weiteren Modificationen der Versuchsbedingungen die Säure in befriedigender Ausbeute wird erhalten werden können.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. W. von Miller in dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Professor Dr. W. von Miller, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige und wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Zugleich ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit um Herrn Dr. J. Plöchl, Privatdocenten an der kgl. technischen Hochschule zu München und Assistenten an der organischen Abteilung des chemischen Laboratoriums, für seine freundliche, stets bereite Hülfeleistung herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Die ältere Anschauung über die Theorie des Bleikammerprocesses ist der von Raschig neuerdings aufgestellten Theorie vorzuziehen.

II.

Die Erklärung der galvanischen Erscheinungen als Contactwirkungen steht im Widerspruche mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft.

III.

Die Methode der philosophisch-naturwissenschaftlichen Forschung, wie sie im 16. und 17. Jahrhundert zur Geltung kam, und die daraus resultierenden modernen naturwissenschaftlichen Anschauungen stehen in keinem organischen Zusammenhange mit den entsprechenden Methoden und Theorieen des griechischen Altertums.

VITA.

Natus sum Richardus Meyer Berolini anno MDCCCLXV die XXIV mensis Augusti. Fidei addictus sum mosaicae. Primordiis litterarum imbutus Berolini gymnasium adii Guilelmianum. Puer duodecim annorum Altenburgum transmigravi, ubi per quatuor annos litteris humanioribus instructus sum. Tum praeceptorem dilectissimum, cui optime de me merito gratias ago quam maximas semperque agam, Fridericum Junge in urbem Greiz secutus maturitatis examen a. MDCCCXXXV superavi.

In philosophorum ordinem universitatis Fridericae-Guilelmae Berolinensis receptus per quatuor semestria studiis rerum naturalium, mathematicarum, philosophicarum me dedidi. Deinde civibus universitatis Ludovicae-Maximilianeae Monacensis adscriptus studia praecipue chemica persecutus sum.

Scholis et exercitationibus chemicis interfui virorum praeclarissimorum:

Berolinensium:

Dilthey, du Bois-Reymond, Friedheim, Fock, Gabriel, v. Helmholtz, v. Hofmann, Liebermann, Netto, Pinner, Paulsen, Paalzow, Rammelsberg, Tiemann, Zeller.

Monacensium:

v. Baeyer, Bamberger, Claisen, Groth, Güttler, Königs, v. Miller, Plöchl.

Quibus praeceptoribus omnibus optime de me meritis, praecipue W. de Miller, gratias ago quam maximas.